#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09096909 A

(43) Date of publication of application: 08.04.97

(51) Int. CI

G03F 7/26

G03F 7/022

G03F 7/20

G03F 7/38

H01L 21/3065

H01L 21/306

H01L 43/08

(21) Application number: 08215216

(22) Date of filing: 26.07.96 (30) Priority:

26.07.95 JP 07209950

(71) Applicant:

**TDK CORP** 

(72) Inventor:

**UEJIMA SATOSHI** 

(54) RESIST PATTERN OF T-SHAPED SECTION AND ITS PRODUCTION AS WELL AS

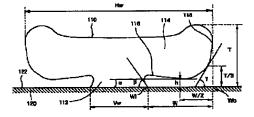
h=0.2 $\mu$ m, D: $\alpha$ =0°, h=0.3 $\mu$ m. COPYRIGHT: (C)1997,JPO

MAGNETO-RESISTIVE THIN-FILM ELEMENT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide resist patterns having T-shaped sections of a good contrast in order to lower the defective article rate at the time of forming the electrode-patterns,-etc., of a magneto-resistive thin-film element.

SOLUTION: The homogeneous resist patterns are formed by using a positive type resist for image\_reversal-andthe sections 110 thereof have the T-shape. The min. angle formed by the tangent at the bottom edge 116 of the cross bar part and a substrate surface 122 is defined as  $\alpha$  and the spacing between the lower edge 116 in the cross bar part and the substrate surface at the intermediate of the intersected point Wo of the perpendicular down from the outermost edge 118 of the cross bar apart and the substrate surface and the contact point Wi of the side edge 112 of a vertical bar part and the substrate surface is defined as h, then  $\boldsymbol{\alpha}$  and h in an  $h-\alpha$  graph exist in the quadrilateral passing  $A:\alpha=0^{\circ}$ ,  $h=0.01\mu m$ ,  $B:\alpha=20^{\circ}$ ,  $h=0.01\mu m$ ,  $C:\alpha=20^{\circ}$ ,



## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平9-96909

(43)公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int. Cl	6	識別記号	庁内整理番号	FΙ				技術表示箇所
G03F	7/26	513		G03F	7/26	513		
	7/022				7/022			
	7/20	521			7/20	521		
	7/38	511			7/38	511		
H01L 21/3065				H01L 43/08		D C12-14		
			審査請求	未請求	請求項の数14	F D	(全21頁)	最終頁に続く
				1				

(21)出願番号 特願平8-215216

(19) 日本国特許庁(IP)

(22)出願日 平成8年(1996)7月26日

(31) 優先権主張番号 特願平7-209950

(32) 優先日 平7(1995)7月26日

(33)優先権主張国 日本(JP) (71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 上島 聡史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ

ーディーケイ株式会社内

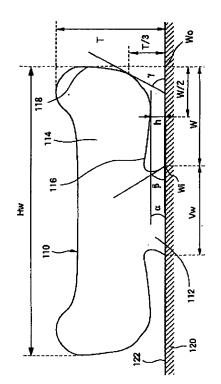
(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 T形断面のレジストパターンおよびその製造方法ならびに磁気抵抗効果型薄膜素子

#### (57)【要約】

【課題】 磁気抵抗効果型薄膜素子の電極パターン等を 形成する際の不良品率を極めて低く抑えるために、良好 なコントラストのT形断面を有するレジストパターンを 提供する。

【解決手段】 画像反転対応ポジ型レジストを用いて形 成された均質なレジストパターンであって、断面110 がT形状であり、その横バー部分下縁116の接線と基 板表面122とがなす最小角をαとし、横バー部分最外 側縁118から下ろした垂線と基板表面との交点Wo と、縦バー部分112側縁と基板表面との接点Wiとの 中間での横バー部分下縁116と基板表面との間隔をh としたとき、 $h-\alpha$ グラフにおいて $\alpha$ およびhが、A:  $\alpha = 0^{\circ}$  , h = 0.  $01 \mu m$  ,  $B: \alpha = 20^{\circ}$  , h =0.  $0.1 \mu m$  ,  $C: \alpha = 2.0^{\circ}$  ,  $h = 0.2 \mu m$  , D: $\alpha = 0$ °、h = 0.  $3 \mu m$  を通る四辺形内(辺上を含 む) に存在する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性フェノール樹脂とナフトキノンジアジドとの混合物を含有するポジ型レジストにネガティブワーキング化剤が添加されて画像反転機能が付与されたレジスト剤を用いて形成された実質的に均質なレジストパターンであり、

1

断面形状が、基板表面から上に延び実質的にT形の縦バー部を構成する縦バー部分と、この縦バー部分に連続し基板表面に対して間隔を置いた状態で横に延び実質的にT形の横バー部を構成する横バー部分とを備えるT形状 10であり、

前記断面形状において、横バー部分下縁の接線と基板表面とのなす角のうちの最小値を $\alpha$ とし、横バー部分最外側縁から基板表面に下ろした垂線と基板表面との交点Woと、前記最外側縁側の縦バー部分側縁と基板表面とが接する点Wiとの中間位置における横バー部分下縁と基板表面との間隔をhとしたとき、 $h-\alpha$ グラフにおいて $\alpha$ およびhが

 $A: \alpha = 0^{\circ}, h = 0.01 \mu m$ 

B:  $\alpha = 20^{\circ}$ ,  $h = 0.01 \mu m$ ,

 $C: \alpha = 20^{\circ}, h = 0.2 \mu m,$ 

 $D: \alpha = 0^{\circ}, h = 0.3 \mu m$ 

の4点をこの順で結んだ四辺形で囲まれた範囲内(辺上を含む)に存在するT形断面のレジストパターン。

【請求項2】 前記 $h-\alpha$ グラフにおいて $\alpha$ およびhが

 $A: \alpha = 0^{\circ}, h = 0.01 \mu m,$ 

 $X : \alpha = 5^{\circ}$  , h = 0 .  $0.1 \mu m$  ,

 $Y: \alpha = 5^{\circ}, h = 0.15 \mu m,$ 

 $Z : \alpha = 0^{\circ}, h = 0.15 \mu m$ 

の4点をこの順で結んだ四辺形で囲まれた範囲内(辺上 30 を含む)に存在する請求項1のT形断面のレジストパターン。

【請求項3】 前記 $h-\alpha$ グラフにおいて $\alpha$ およびhが

A:  $\alpha = 0^{\circ}$ , h = 0.  $0.1 \, \mu \text{m}$ ,

 $X: \alpha = 5^{\circ}$  , h = 0 .  $0.1 \mu m$  ,

 $G: \alpha = 5^{\circ}$  , h = 0.  $1 \mu m$  ,

 $H: \alpha = 0^{\circ}$  , h = 0.  $1 \mu m$ 

の4点をこの順で結んだ四辺形で囲まれた範囲内(辺上を含む)に存在する請求項1のT形断面のレジストパターン。

【請求項4】 横バー部分最外側縁から基板表面に下ろした垂線と基板表面との交点Woと、前記最外側縁側の縦バー部分側縁と基板表面とが接する点Wiとの距離をWとしたとき、

 $W = 0. 03 \sim 3 \mu m$ 

である請求項 $1 \sim 3$  のいずれかのT形断面のレジストパターン。

【請求項5】 前記横バー部分の最大幅をHwとしたとき

Hw=0.  $1\sim7~\mu$ m

である請求項1~4のいずれかのT形断面のレジストパ ターン。

【請求項6】 前記縦バー部分が基板表面と接している 領域の幅をVwとしたとき、

Vw/Hw=0. 1~0. 995

である請求項5のT形断面のレジストパターン。

【請求項7】 表面が金属材料またはセラミックス材料 から構成される基板の表面上に形成されたものである請 求項1~6のいずれかのT形断面のレジストパターン。

【請求項8】 アルカリ可溶性フェノール樹脂とナフトキノンジアジドとの混合物を含有するポジ型レジストにネガティブワーキング化剤が添加されて画像反転機能が付与されたレジスト剤を用い、レジスト塗膜の形成、露光、リバーサルベークおよび現像の各段階をこの順で有するパタニング過程によりレジストパターンを製造する際に、

断面が逆台形状のレジストパターンが得られる条件下において、レジスト塗膜厚さの減少、露光量の減少、リバーサルベーク温度の低温化、リバーサルベーク時間の短20 縮、現像液温度の高温化および現像時間の延長から選択される少なくとも1種の条件変更を加えることにより、断面がT形状であるレジストパターンを製造可能とするT形断面のレジストパターンの製造方法。

【請求項9】 レジスト塗膜へ露光する際の焦点位置を、レジスト塗膜表面を基準として基板に近寄る方向をマイナスとし基板から遠ざかる方向をプラスとして表示したとき、前記焦点位置が-1~+10 μm である請求項8のT形断面のレジストパターンの製造方法。

【請求項10】 リバーサルベークを100~123℃ の温度で30秒間~13分間行う請求項8または9のT 形断面のレジストパターンの製造方法。

【請求項11】 請求項1~7のいずれかのT形断面の レジストパターンを製造する請求項8~10のいずれか のT形断面のレジストパターンの製造方法。

【請求項12】 請求項1~7のいずれかのT形断面の レジストパターンをレジストカバーとして用いたリフト オフ法により、磁気抵抗効果膜および磁気抵抗効果膜用 電極膜のうち少なくとも1層が形成されたものである磁 気抵抗効果型薄膜素子。

1 【請求項13】 請求項1~7のいずれかのT形断面の レジストパターンをレジストカバーとして用いたミリン グパタニング法により、磁気抵抗効果膜、磁気抵抗効果 膜用電極膜およびシールド膜の少なくとも1層が形成さ れたものである磁気抵抗効果型薄膜素子。

【請求項14】 請求項1~7のいずれかのT形断面の レジストパターンをレジストカバーとして用い、ミリン グパタニング法とリフトオフ法との併用法により、磁気 抵抗効果膜と磁気抵抗効果膜用電極膜との連続膜が形成 されたものである磁気抵抗効果型薄膜素子。

50 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、T形断面のレジス トパターンおよびその製造方法と、磁気抵抗効果膜、磁 気抵抗効果膜用電極膜およびシールド膜の少なくとも1 層が前記レジストパターンを用いて形成されたものであ る磁気抵抗効果型薄膜素子とに関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来、断面形状が逆台形もしくはT形を 示すレジストパターンの形成方法としては、下記に示す 方法が知られている。

【0003】(A) 断面が逆台形で、かつ単一のレジス トから構成されるパターンを形成する方法

- (a) 1層のネガ型レジストを使用する方法
- (i) ネガ型レジストを、紫外線露光により露光量を低 めにする以外は通常の方法で露光しパタニングを行う方 法(特開昭61-136226号公報参照)。

【0004】(b) 1層のポジ型レジストを使用する方 法

- (i) プリベーク、ポストベーク時に、レジストの基板 側を表面側よりも低温度にする方法。プリベークに関し 20 ては、特開昭54-72678号公報に、ポストベーク に関しては、特開平3-101218号公報にそれぞれ 記載されている。
- (ii) ポジ型の電子線用レジスト膜に対して遠紫外線で 露光する方法(特開平1-50423号公報参照)。
- (iii) ノボラック型レジストを塗布後、露光前に高真空 中に保持する方法(特開平3-257817号公報参 照)。
- (iv) 透明基板上に塗布したレジストの表裏両側から紫 外線露光を行う方法(特開平5-37275号公報参 照)。
- (v) 電子線ビームでポジ型レジストを露光するとき、 一旦、パターン部と非パターン部とを作製し、これらの 上に保護膜を形成し、この保護膜を利用して非パターン 部を除去して、露光時間を短縮する方法(特開昭51-147261号公報参照)。
- (vi) レジストのポリマー自体の紫外線吸収係数、また はレジストへの架橋剤の添加量を所定値にする方法 (特 開昭58-16527号公報参照)。
- (vii) 露光光を吸収する染料で着色したフォトレジスト 40 を基板上に塗布し、ついで溶剤に浸して、レジスト中の 厚み方向の着色濃度分布を制御する方法 (特開平1-2 84851号公報参照)。

【0005】(c)画像反転機能を付与したポジ型レジ スト(1層)を使用する方法

(i) レジストとしてHoechst 社製AZ5200Eシリ ーズを用いる方法

このレジストを用いることにより、逆台形形状の断面を 有するパターンが作製できることが知られている【AZ

型ホトレジストの画像反転によるサブミクロン加工技 術」、電子材料、6、1 (1986)、および M. Spac et al, "Mechanism and lithographic evaluation of im age reversal in AZ5214 photoresist.", Proc. of confe rence on photopolymers principle processing and ma terials., Ellenville (1985)}。このレジストは、アル カリ可溶性フェノール樹脂とナフトキノンジアジドとの 混合物であるポジ型レジストに塩基性アミンなどのネガ ティブワーキング化剤を添加することにより画像反転機

【0006】(B)断面がT形のパターンを形成する方 法

(a) 1層レジストを使用する方法

10 能を付与したものである。

(i) 飛程の異なる2種類の荷電ビームを用いてネガ型 レジストを感光する方法(特開昭62-105423号 公報参照)。ただし、同公報では、リンスして乾燥した 後の収縮により、断面T字状のパターンが断面長方形状 のパターンに変化している。

【0007】(b)2層レジストを使用する方法

- (i) 2層構造のポジ型レジストに対し、所定パターン 形状に対応した所定照射量による露光と同パターン形状 中心部への所定照射量による露光との、適切な照射量で の2重露光を行う方法(特開昭62-141548号公 報参照)。
- (ii) 分離層を介して積層された上下2層の電子ビーム レジストに、同時に所定のパターンを露光する方法(特 公昭63-55208号公報参照)。
- (iii) 第1のフォトレジスト膜表面に第2のフォトレジ スト膜の現像処理に耐性をもつ変成層を形成する方法 (特開平2-65139号公報参照)。
- (iv) 2層構造のレジスト膜を設け、下層レジスト上面 のパターン開口幅を上層レジスト下面の開口幅よりも大 きくする方法(特開平2-208934号公報参照)。 【0008】以上、種々の従来例を説明したが、その多 くがレジストパターンの断面形状が逆台形であり、ま た、T形断面と認められる場合であっても、レジストを 2層用いる必要があったり露光を2回する必要があった りなどして、形成が非常に困難であり現実性が伴わない ものであった。
- 【0009】ところで、基板上に電極パターン等を形成 する方法としては、リフトオフ法、ミリングパタニング 法およびこれらの併用法がある。以下にこれらの方法の 概要と断面T字形のレジスト形状が望ましい理由とを述

#### 【0010】ミリングパタニング法

イオンミリングを用いたパターン形成方法の一例を、図 2に示す。この方法では、まず、基板全面に被ミリング 膜を形成する。次いで、被ミリング膜の表面にレジスト 層を形成し、これをパタニングしてレジストカバーと 5200Eシリーズカタログ、 M. ボルゼン、「ポジ 50 し、このレジストカバーをマスクとして被ミリング膜を

イオンミリングする。その後、レジストカバーを有機溶 剤による溶解やアッシングなどにより取り除き、パタニ ングされた被ミリング膜を得る。

【0011】従来例のようにレジストカバーの断面形状 が長方形もしくは逆台形の場合、イオンミリング法を用 いて被ミリング膜をエッチングする際に、被ミリング膜 から飛散した粒子がレジストカバー側壁に付着して成長 し、被ミリング膜の表面にまで達する、すなわち、被ミ リング膜に再付着することがある(図3参照)。このた め、レジストカバーを取り除いたとき、再付着した部分 10 が被ミリング膜の表面に微小突起として残ってしまうと いうことがあった。

【0012】レジストカバーの断面形状がT形の場合で も、エッチングの際に被ミリング膜からの飛散粒子がレ ジストカバーに付着するが、T形の場合にはレジストカ バー下部がくびれているため、くびれ部分の高さが十分 であれば、付着層が被ミリング膜の表面と連続するよう に成長することはない(図4参照)。このため、レジス トカバーを取り除いたときに付着層もレジストカバーと ともに取り除かれ、再付着部分が被ミリング膜の表面に 20 溶剤で溶解させることにより、レジストカバーとともに 残ることなく良好にパタニングされた被ミリング膜が得 られる。

#### 【0013】リフトオフ法

次に、リフトオフ法について説明するが、ここでは、上 記のパタニングされた被ミリング膜の上にリフトオフ法 によりパタニングされた膜を形成する場合について説明 する。この方法は、例えば、磁気抵抗効果膜の上にリー ド層を形成する一連の工程などに用いられる。

【0014】このリフトオフ法の一例を図5に示す。図 5に示す方法では、まず、パタニングされた被ミリング 30 膜を表面に有する基板を用意し、この基板上にレジスト 層を形成した後、パタニングすることにより、図示する ようなレジストカバーを形成する。次いで、レジストカ バーを含む基板表面全面に、金属やセラミックスなどの 被パタニング膜を成膜する。次いで、レジストを溶解可 能な有機溶媒中にて、被パタニング膜のうちレジストカ バー上に存在する領域をレジストカバーとともに取り除 き、パタニング膜を得る。

【0015】このプロセスでは、有機溶媒が十分にレジ ストカバー中に浸透しなくてはならない。しかしなが ら、従来例のようにレジストカバーの断面形状が逆台形 の場合、被パタニング膜を成膜する際に、図6に示した ように被パタニング膜がレジストカバー側壁にも付着し てレジストカバーを覆ってしまう。このため、有機溶媒 が十分にレジストカバー中に浸透することができず、レ ジストカバーを取り除くことができなくなることがあっ

【0016】一方、レジストカバーの断面形状がT形の 場合、図7に示したように、レジストカバー下部のくび れ部分(ひさし部分の下側)の高さが被パタニング膜の 50 なっていない。

厚さ未満であれば、被パタニング膜を成膜する際にレジ ストカバーひさし部分の上面とその側壁とには成膜され るが、くびれ部分はひさし部分の陰となるため、くびれ 部分には成膜されない。したがって、成膜した膜がレジ ストカバーを完全に覆ってしまうことはなく、くびれ部 分から有機溶媒がレジストカバー中に浸透し、レジスト カバーとともにその上に成膜された膜を確実に取り除く ことができる。

#### 【0017】ミリングパタニング法とリフトオフ法との 併用法

この併用法の一例を図8に示す。この方法では、まず、 基板表面の全面に被ミリング膜を形成した後、レジスト 層を形成し、このレジスト層をパタニングしてレジスト カバーとする。図示例では、断面が逆台形のレジストカ バーを形成している。次いで、イオンミリング法により 被ミリング膜をパタニングした後、レジストカバーを取 り除くことなく、そのレジストカバーをそのままリフト オフ法のレジストカバーとして使用して、金属やセラミ ックスなどを成膜する。次いで、レジストカバーを有機 その上に存在する金属やセラミックスなどの膜を取り除 く。このような工程により、基板表面には、イオンミリ ング法によりパタニングされた被ミリング膜と、リフト オフ法によりパタニングされた金属やセラミックスなど の膜との連続膜が形成される。

【0018】この併用法において、従来例のようにレジ ストカバーの断面形状が長方形もしくは逆台形の場合、 先に述べた理由により、前記連続膜のイオンミリング法 によりパタニングされた膜とリフトオフ法によりパタニ ングされた膜との境目に微小突起が残ってしまうことが ある。また、レジストカバーを取り除くことができない 場合もある。

【0019】レジストカバーの断面形状がT形の場合、 先に述べた理由により上記のような問題は発生せずに、 イオンミリング法によりパタニングされた膜とリフトオ フ法によりパタニングされた膜との良好な連続膜を得る ことができる。

#### [0020]

【発明が解決しようとする課題】従来の技術では、1層 レジストにより断面が逆台形のレジストパターンは得ら れるものの、T形断面のレジストパターンを形成しよう とした場合、良好なコントラストのあるT形断面は得ら れなかった。例えば、1層レジストでは、図17~20 に示されるように、断面が逆台形のレジストパターンし か得られていない(いずれもAZ5200Eカタログよ り)。パタニングの際の露光光は、図17がエキシマレ ーザーであり、図18がi線であり、図19がg線であ り、図20がi線、g線およびh線を含む広帯域光であ るが、いずれの露光光を用いた場合でも断面がT形とは

【0021】一方、従来の技術で、2層レジストにより 断面がT形をしているレジストパターンを形成しようと した場合、非常に手間がかかる上、レジスト界面におい てレジスト間のミキシングが起こり、良好なコントラス トのあるT形は得られなかった。

【0022】このように、従来においては良好なコント ラストのT形断面のレジストパターンは得られておら ず、したがって、この従来のT形断面のレジストパター ンを用いて磁気抵抗効果型薄膜素子の磁気抵抗効果膜用 電極パターン等を形成した場合、必要な電極パターン以 10 外の部分に電極材料が残存してしまうことが多く、製品 の不良品率が高かった。

【0023】本発明の目的は、磁気抵抗効果型薄膜素子 の電極パターン等を形成する際の不良品率を極めて低く 抑えるために、良好なコントラストのT形断面を有する レジストパターンを提供することであり、また、このレ ジストパターンを用いて電極パターン等が形成された磁 気抵抗効果型薄膜素子を提供することである。

#### [0024]

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記 20 (1)~(14)のいずれかの構成により達成される。

(1) アルカリ可溶性フェノール樹脂とナフトキノンジ アジドとの混合物を含有するポジ型レジストにネガティ ブワーキング化剤が添加されて画像反転機能が付与され たレジスト剤を用いて形成された実質的に均質なレジス トパターンであり、断面形状が、基板表面から上に延び 実質的にT形の縦バー部を構成する縦バー部分と、この 縦バー部分に連続し基板表面に対して間隔を置いた状態 で横に延び実質的にT形の横バー部を構成する横バー部 バー部分下縁の接線と基板表面とのなす角のうちの最小 値をαとし、横バー部分最外側縁から基板表面に下ろし た垂線と基板表面との交点Woと、前記最外側縁側の縦 バー部分側縁と基板表面とが接する点Wiとの中間位置 における横バー部分下縁と基板表面との間隔をhとした とき、 $h-\alpha$ グラフにおいて $\alpha$ およびhが

 $A: \alpha = 0^{\circ}, h = 0.01 \mu m,$ 

B:  $\alpha = 2.0^{\circ}$ ,  $h = 0.01 \,\mu m$ ,

C :  $\alpha = 2 \ 0\,^{\circ}$  , h = 0 .  $2 \ \mu\,\mathrm{m}$  ,

 $D: \alpha = 0^{\circ}, h = 0.3 \mu m$ 

の4点をこの順で結んだ四辺形で囲まれた範囲内(辺上 を含む)に存在するT形断面のレジストパターン。

(2) 前記 $h-\alpha$ グラフにおいて $\alpha$ およびhが

 $A: \alpha = 0^{\circ}$  , h = 0 .  $0.1 \mu m$  ,

 $X : \alpha = 5^{\circ}, h = 0.01 \mu m,$ 

 $Y : \alpha = 5^{\circ}, h = 0.15 \mu m,$ 

Z :  $\alpha = 0\,^{\circ}$  , h = 0 . 15  $\mu\,\mathrm{m}$ 

の4点をこの順で結んだ四辺形で囲まれた範囲内(辺上 を含む)に存在する上記(1)のT形断面のレジストパ ターン。

(3) 前記 $h - \alpha$ グラフにおいて $\alpha$ およびhが

A:  $\alpha = 0^{\circ}$  , h = 0.  $0.1 \, \mu \text{m}$  ,

 $X : \alpha = 5^{\circ}, h = 0.01 \mu m,$ 

 $G: \alpha = 5^{\circ}$  , h = 0.  $1 \mu m$  ,

 $H: \alpha = 0^{\circ}, h = 0.1 \mu m$ 

の4点をこの順で結んだ四辺形で囲まれた範囲内(辺上 を含む)に存在する上記(1)のT形断面のレジストパ

(4) 横バー部分最外側縁から基板表面に下ろした垂線 と基板表面との交点Woと、前記最外側縁側の縦バー部 分側縁と基板表面とが接する点Wiとの距離をWとした とき、

W = 0.  $0.3 \sim 3 \mu m$ 

である上記(1)~(3)のいずれかのT形断面のレジ ストパターン。

(5) 前記横バー部分の最大幅をHwとしたとき、

Hw=0.  $1\sim7~\mu$ m

である上記(1)~(4)のいずれかのT形断面のレジ ストパターン。

(6) 前記縦バー部分が基板表面と接している領域の幅 をVwとしたとき、

 $Vw/Hw=0. 1\sim 0. 995$ 

である上記(5)のT形断面のレジストパターン。

(7) 表面が金属材料またはセラミックス材料から構成 される基板の表面上に形成されたものである上記(1) ~ (6) のいずれかのT形断面のレジストパターン。

(8) アルカリ可溶性フェノール樹脂とナフトキノンジ アジドとの混合物を含有するポジ型レジストにネガティ ブワーキング化剤が添加されて画像反転機能が付与され 分とを備えるT形状であり、前記断面形状において、横 30 たレジスト剤を用い、レジスト塗膜の形成、露光、リバ ーサルベークおよび現像の各段階をこの順で有するパタ ニング過程によりレジストパターンを製造する際に、断 面が逆台形状のレジストパターンが得られる条件下にお いて、レジスト塗膜厚さの減少、露光量の減少、リバー サルベーク温度の低温化、リバーサルベーク時間の短 縮、現像液温度の高温化および現像時間の延長から選択 される少なくとも1種の条件変更を加えることにより、 断面がT形状であるレジストパターンを製造可能とする T形断面のレジストパターンの製造方法。

> (9) レジスト塗膜へ露光する際の焦点位置を、レジス ト塗膜表面を基準として基板に近寄る方向をマイナスと し基板から遠ざかる方向をプラスとして表示したとき、 前記焦点位置が $-1\sim+10\mu$ m である上記(8)のT 形断面のレジストパターンの製造方法。

(10) リバーサルベークを100~123℃の温度で 30秒間~13分間行う上記(8)または(9)のT形 断面のレジストパターンの製造方法。

(11)上記(1)~(7)のいずれかのT形断面のレ ジストパターンを製造する上記(8)~(10)のいず 50 れかのT形断面のレジストパターンの製造方法。

(12)上記(1)~(7)のいずれかのT形断面のレ ジストパターンをレジストカバーとして用いたリフトオ フ法により、磁気抵抗効果膜および磁気抵抗効果膜用電 極膜のうち少なくとも1層が形成されたものである磁気 抵抗効果型薄膜素子。

(13) 上記(1)~(7) のいずれかのT形断面のレ ジストパターンをレジストカバーとして用いたミリング パタニング法により、磁気抵抗効果膜、磁気抵抗効果膜 用電極膜およびシールド膜の少なくとも1層が形成され たものである磁気抵抗効果型薄膜素子。

(14) 上記(1)~(7) のいずれかのT形断面のレ ジストパターンをレジストカバーとして用い、ミリング パタニング法とリフトオフ法との併用法により、磁気抵 抗効果膜と磁気抵抗効果膜用電極膜との連続膜が形成さ れたものである磁気抵抗効果型薄膜素子。

#### [0025]

【作用】本発明では、1層レジスト、すなわち、全体が 均質であるレジストを利用し、パタニング条件を上記し たように制御することにより、T形断面のレジストパタ ーンを実現した。

【0026】本発明のT形断面のレジストパターンは、 全体が均質なレジストで形成され、上記αおよびhが所 定範囲内にある高コントラストのT形断面形状をなして いるので、これを用いて磁気抵抗効果型薄膜素子の電極 パターン等を形成した場合、不良品率を著しく低減する ことができ、最良の場合には、100%の良品率を実現 できる。

【0027】なお、本出願の基礎出願(特願平7-20 9950号)の前には、1層のレジストを用い、かつ1 回の画像露光でT形断面のパターンを形成できた例はな 30 いが、本出願の基礎出願の出願後に出版された文献「IE EE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 32 NO. 1, JANUARY 1 996」の第25~30ページには、T形断面のレジスト パターンが記載されている。同文献では、露光量や露光 後ベーク (本明細書におけるリバーサルベークに相当) 温度の変更により、断面形状や、リフトオフ後に残存す る再付着物の量などがどのような影響を受けるかを測定 しており、その結果が表3に示されている。ただし、同 文献には、露光量やベーク温度の絶対値は記載されてお 文献の表3に記載されているレジストパターンは、露光 光としてi線カットの広帯域光を用いて形成されたもの であり、断面の全幅(W)が3.6 μm 以上、T形の縦 バー部の高さ(H)が $0.2\mu m$ 以上である。なお、露 光光の種類は、同文献で使用している露光装置から判断 した。

【0028】同文献では、基板としてSiウエハーを用 いている。また、同文献の図4には、基板およびレジス トパターンの断面の走査型電子顕微鏡写真が記載されて いるが、この図4を見るかぎり、レジストパターンはS 50 ホン酸エステル]、2,3,4ートリオキシベンゾフェ

i ウエハー表面上に直接形成されていると思われる。し かし、本発明者らの実験によれば、Siウエハー表面に T形断面のレジストパターンを直接形成することは不可 能であった。その具体的理由としては、本発明で用いる レジストはSiウエハーとの接着性が悪く、かつT形断 面のレジストパターンは基板との接触面積が狭く、かつ 本発明では好ましくは i 線を用いて微細なレジストパタ ーンを作製するので、Siウエハーからレジストパター ンが剥離しやすいことが考えられる。このため本発明で 10 は、パタニング条件を上記のように制御すると共に、S iやSiO2以外の表面を有する基板を用いることによ り、微細なT形断面レジストパターンの形成を可能とし ている。これに対し上記文献には、i線を用いた微細な T形断面レジストパターンについては記載されていな い。

#### [0029]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい て詳細に説明する。

【0030】本発明のレジストパターンは、画像反転対 20 応ポジ型レジストを後述するような方法でパタニングし て形成されたものであり、1層レジストをパタニングし たものなので、実質的に均質である。

【0031】本明細書において画像反転対応ポジ型レジ ストとは、ポジ型レジストを主剤とし、これにネガティ ブワーキング化剤が添加されて画像反転機能が付与され たレジスト剤であり、画像露光→加熱 {以下、リバーサ ルベーク (RB) } →一様露光 (以下、フラッド露光) →現像という一連の工程によりパタニングした場合に は、ネガ型レジストと同様に画像露光部分が残るもので ある。

【0032】本発明では、アルカリ可溶性フェノール樹 脂とナフトキノンジアジドとの混合物を含有するポジ型 レジストを主剤とし、これにネガティブワーキング化剤 を添加した構成の画像反転対応ポジ型レジストを用い

【0033】上記アルカリ可溶性フェノール樹脂とは、 フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、クレゾー ルホルムアルデヒドノボラック樹脂等である。

【0034】上記ナフトキノンジアジド化合物とは、少 らず、使用したレジストの種類も記載されていない。同 40 なくとも1つのナフトキノンジアジド基を有する化合物 で活性光照射によりアルカリ溶液に対する溶解性を増す ものである。このような化合物としては、種々の構造の 化合物が知られており、特にヒドロキシル化合物の一種 や、o-ベンゾあるいはo-ナフトキノンジアジドスル ホン酸のエステルが好ましい。これらの化合物として は、2、2、-ジヒドロキシージフェニルービスー[ナ フトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸エステ ル]、2,2'4,4'ーテトラヒドロキシジフェニル ーテトラ [ナフトキノンー1, 2-ジアジド-5-スル

ノンービスー[ナフトキノンー1, 2-ジアジドー5-スルホン酸エステル]等があり、特に特公昭43-25 403号公報に記載されているアセトンとピロガロール の縮重合により得られるポリヒドロキシフェニルとナフ トキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸のエステ ル等を挙げることができる。

【0035】上記ネガティブワーキング化剤としては、 アミン、水酸基を有する芳香族炭化水素、1-ヒドロキ シエチルー2-アルキルイミダゾリンまたはシエラック などが挙げられる。

【0036】上記ネガティブワーキング化剤のアミンと しては、例えばジアルキルアミン、トリアルキルアミ ン、ヒドロキシアルキル基を有する第二アミンまたは第 三アミン(以下、ヒドロキシアルキルアミンとい う。)、ジアルキルアミノ芳香族炭化水素、環状ポリア ミンをあげることができる。ジアルキルアミンの具体例 としては、ジアミルアミン、ジヘプチルアミン、ジデシ ルアミンなどがあり、トリアルキルアミンの具体例とし てはトリブチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシ ルアミン、トリイソアミルアミンを、ヒドロキシアルキ 20 細書等に記載されている。 ルアミンの具体例としてはジエタノールアミン、Nーメ チルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミ ン、ジプロパノールアミン、トリエタノールアミンを、 ジアルキルアミノ芳香族炭化水素の具体例としてはジエ チルアニリン、ジプロピルアニリンを、環状ポリアミン の具体例としてはヘキサメチレンテトラミンをそれぞれ あげることができる。

【0037】また、水酸基を有する芳香族炭化水素とし ては、エステル化あるいはエーテル化可能な水酸基を1 個以上有する芳香族炭化水素を用いることができる。水 30 酸基を有する芳香族炭化水素の例としては、水酸基を有 するベンゼン環を有する樹脂およびヒドロキシベンゼン 化合物があり、水酸基を有するベンゼン環を有する樹脂 の具体例としては、フェノールホルムアルデヒドノボラ ック樹脂、クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂 をあげることができる。ヒドロキシベンゼン化合物の具 体例としては、ピロガロール、フロログルシノール、 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを、 1-ヒドロシキエチルー2-アルキルイミダゾリンの具 の化合物およびそれらの混合物が挙げられる。

【0038】これらネガティブワーキング化剤として好 ましい化合物は、たとえばトリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルジエノールアミ ン、ジエチルアニリン、ヘキサメチレンテトラミン、ト リブチルアミン、トリイソアミルアミン、メタクレゾー ルホルムアルデヒド樹脂、シエラック、1-ヒドロキシ エチルー2ーアルキルイミダゾリンなどがある。

【0039】上記ネガティブワーキング化剤の使用量 は、上記レジスト主剤100重量部に対して、アミンの 50  $G: \alpha = 5^{\circ}$  、h = 0.  $1 \mu m$  、

場合には好ましくは約0.005重量部から約1重量部 の範囲、より好ましくは約0.01重量部から約0.3 重量部の範囲、水酸基を有する芳香族炭化水素またはシ エラックの場合には好ましくは約0.005重量部から 約10重量部の範囲、より好ましくは約0.01重量部 から約3重量部の範囲、1-ヒドロキシルエチル-2-アルキルイミダゾリンの場合には好ましくは約0.00 5重量部から約0.1重量部の範囲、より好ましくは約 0.01 重量部から約0.07 重量部の範囲である。

【0040】本発明に用いられる感光性樹脂組成物には 上記成分のほかに各種添加物を加えることができる。例 えば画像強度を高めるためあるいはバインダーとして、 前記成分と均一に混合しうる樹脂、たとえばスチレンー 無水マレイン酸共重合体、スチレンーアクリル酸共重合 体、メタクリル酸ーメタクリル酸メチル共重合体などを 加えることもできる。

【0041】この種のレジストの詳細な組成について は、特公昭55-32088号公報、英国特許第844 039号明細書、および米国特許第4104070号明

【0042】図1に示すように、本発明のレジストパタ ーンの断面形状110は、基板120の表面122から 上に延び実質的にT形の縦バー部を構成する縦バー部分 112と、この縦バー部分に連続し基板表面に対して間 隔を置いた状態で横に延び実質的にT形の横バー部を構 成する横バー部分114とを備えるT形状である。

【0043】図1に示す断面形状において、横バー部分 下縁116の接線と基板表面122とのなす角のうちの 最小値をαとし、横バー部分最外側縁118から基板表 面に下ろした垂線と基板表面122との交点Woと、前 記最外側縁118側の縦バー部分112側縁と基板表面 122とが接する点Wi (WoとWiとの距離はW)と の中間位置(Woからの距離がW/2)における横バー 部分下縁116と基板表面122との間隔をhとしたと き、図9のh-αグラフに示されるようにαおよびhは

 $A: \alpha = 0^{\circ}, h = 0.01 \mu m,$ 

B:  $\alpha = 2.0^{\circ}$  , h = 0.  $0.1 \, \mu \, \text{m}$  ,

 $C: \alpha = 20^{\circ}$  ,  $h = 0.2 \mu m$  ,

 $D: \alpha = 0^{\circ}, h = 0.3 \mu m$ 

体例としては、アルキル基の炭素原子数が7~17まで 40 の4点をこの順に結んだ四辺形で囲まれた範囲内(辺上 を含む)に存在し、好ましくは、

A:  $\alpha = 0^{\circ}$ , h = 0.  $0.1 \, \mu \, \text{m}$ ,

 $X : \alpha = 5^{\circ}, h = 0.01 \mu m,$ 

 $Y : \alpha = 5^{\circ}, h = 0. 15 \mu m$ 

 $Z : \alpha = 0^{\circ}, h = 0. 15 \mu m$ 

の4点をこの順で結んだ四辺形で囲まれた範囲内(辺上 を含む)に存在し、より好ましくは

A:  $\alpha = 0^{\circ}$ , h = 0.  $0.1 \,\mu \text{m}$ ,

 $X: \alpha = 5^{\circ}$  , h = 0 .  $0.1 \mu m$  ,

 $H: \alpha = 0^{\circ}, h = 0.1 \mu m$ 

の4点をこの順で結んだ四辺形で囲まれた範囲内(辺上を含む)に存在する。T形断面のレジストパターンにおいて、 $\alpha$ とhとをこのような範囲内に設定することにより、初めて良好なリフトオフやイオンミリング等を行うことができ、不良品率も20%未満となる。従来、単一のレジストでこのようなT形形状をもつパターンは存在していない。なお、 $\alpha=0$ °とは、横バー部分の下縁 16における接線と基板表面 122とが平行であることを意味する。

【0044】図1において、点Woと点Wi との距離Wは、好ましくはW=0.  $03\sim3~\mu m$  、より好ましくはW=0.  $1\sim3~\mu m$  、さらに好ましくはW=0.  $2\sim1~\mu m$ である。Wをこのような範囲に設定することにより、不良品率がさらに低下する。

【0045】図1において、レジストパターンの高さを Tとしたとき、好ましくはT=0.  $3\sim3~\mu m$  、より好ましくはT=0.  $4\sim2~\mu m$  、さらに好ましくはT=0.  $4\sim1~\mu m$ である。Tが大きすぎても小さすぎても、T形断面の形成が難しくなる。また、Tが小さすぎ 20るとレジストカバーとしての使用に耐えなくなってしまう。また、Tが大きすぎるパターンをミリング時のレジストカバーとして用いた場合、ミリングパターンの端面が寝てしまう、すなわち、基板表面と平行に近くなってしまうので、好ましくない。

【0046】図1において、点Wiで縦バー部分側縁に接し基板上方に延びる半直線と、点Wiから基板表面と平行に縦バー部分内部方向に延びる半直線とのなす角を $\beta$ としたとき、好ましくは $\beta=10\sim160^\circ$ 、より好ましくは $\beta=70\sim110^\circ$ である。

【0047】図1において、基板表面から延び基板表面から T/3 の高さにおいて 横バー部分側縁に接する 半直線と、この 半直線と基板表面との交点から基板表面と 平行に 縦バー部分から遠ざかる 方向に延びる 半直線とのなす角を  $\gamma$  としたとき、好ましくは  $\gamma=20\sim120^\circ$ 、より 好ましくは  $\gamma=60\sim100^\circ$ 、さらに 好ましくは  $\gamma=80\sim90^\circ$  である。

【0048】図1において、横バー部分の最大幅をHw としたとき、好ましくはHw=0.  $1\sim7~\mu m$  、より好ましくはHw=0.  $3\sim3~\mu m$ である。

【0049】図1において、縦バー部分が基板表面と接している領域の幅をVwとしたとき、好ましくはVw/Hw= $0.1\sim0.995$ 、より好ましくはVw/Hw= $0.15\sim0.95$ である。

【0050】本発明のT形断面のレジストパターンの上面部は、通常、凹状面をなすが、Hwが小さい場合には、平面状または凸面状となることがある。

【0051】なお、本明細書において基板表面とは、レジストパターンの縦バー部分が接する面のことであり、例えば、被ミリング膜等の表面にレジストパターンが形 50

成されているときには、前記被ミリング膜等の表面が基 板表面である。

【0052】本発明のT形断面のレジストパターンが形成される基板表面の材質は、金属(合金を含む)材料またはセラミックス材料であることが好ましい。金属材料のうち金属単体としては、Cr、Al、W、Te、Mo、Fe、Ni、Co、Mn、Ti、Ta、Au、Ag、Cu等を好ましく用いることができる。合金としては、Fe-Ni、Ni-Mn、Fe-Ni-Co、Fe-Co等を好ましく用いることができる。セラミックス材料としては、NiO、Al2O。、ZrO。等の酸化物、LiNbO。、LiTaO。、フェライト等の複合酸化物、AlTiC等の炭化物などを好ましく用いることができる。なお、これらの結晶性は特に限定されない。

【0053】このような材質の表面を有する基板を用いることにより、本発明の特徴ある断面形状のレジストパターンを形成することができる。なお、本発明では、半導体装置の製造においてよく使用されているSi単結晶基板は用いない。本発明の発明者の実験によると、Si単結晶基板上には、上記レジスト剤を用いても、本発明の特徴ある断面形状のレジストパターンを形成することができない。また、表面がSiO₂等の酸化ケイ素から構成されている基板も、Si基板と同様に上記のようなレジストパターンを形成できないため、本発明では用いない。

【0054】次に、本発明のT形断面のレジストパターンの形成方法について説明する。

【0055】画像反転対応ポジ型レジストのパタニング 過程を図10に、その各段階においてレジスト中で起こ る化学反応の例を図11に示し、このパタニング過程を 各段階ごとに説明する(その詳細については、M. Space tal, "Mechanism and lithographic evaluation of ima ge reversal in AZ5214 photoresist.", Proc. of conference on photopolymers principle processing and materials., Ellenville (1985) に書かれている)。なお、 以下の説明は、ネガティブワーキング化剤として塩基性 アミンを用いた例についてのものである。

【0056】(1)第1段階 露光

基板1の上面に画像反転対応ポジ型レジスト2を塗布し、プリベーク後、レジスト膜上面に所定のパターンを有するマスク3を介して紫外線A(波長:300~500mm)を照射(露光)する。レジスト2の露光部4において、ジアゾナフトキノンがウォルフ転移してインデンカルボン酸となる(図11の式1参照)。インデンカルボン酸は、ネガティブワーキング化剤である塩基性アミンとの酸ーアルカリ反応により、多少不安定なカルボン酸のアミン塩となる(図11の式2参照)。

【0057】(2)第2段階 リバーサルベーク(RR)

式2の反応の後、レジストをリバーサルベークする。リバーサルベークの温度は、90~130℃とすることが好ましい。リバーサルベークでの加熱によってカルボン酸のアミン塩は速やかに脱カルボニル反応を起こし、アルカリ水溶液に不溶なインデンとなる(図11の式3参照)。インデンは、アルカリ水溶液に不溶なばかりでなく、その後の紫外線照射や加熱に対しても不活性である。この場合のリバーサルベークは、通常工程のポストベークに相当し、このプロセスではポストベークを施さなくてもよい。

【0058】(3)第3段階 フラッド露光 ここで、レジストは紫外線B照射を受け、最初の露光時 に未露光であった未露光部5の感光基であるジアゾナフ トキノンがアルカリ水溶液に可溶のインデンカルボン酸 となり(式1参照)、続いて、塩基性アミンとの反応に よりカルボン酸のアミン塩となる(式2参照)。このカ ルボン酸のアミン塩もアルカリ水溶液に可溶である。紫 外線Bの波長は紫外線Aと同じであってもよいが、紫外 線Bはパターン形成とは関係しないので、その波長は特 に限定されない。なお、フラッド露光は必ずしも必要と しないが、用いない場合は、比較的高濃度の現像液を用 いる必要があり、また現像中のスカムの発生の可能性が ある。

【0059】(4)第4段階 現像

最後に、アルカリ性の水溶液で現像することにより未露 光部5は溶け、露光部4だけが残り、パタニングが完了 する。

【0060】画像反転対応ポジ型レジストのうち市販されているものとしては、ヘキスト (Hoechst ) 社製レジストAZ5200Eシリーズがある。このレジストの詳 30細な特性については、M. ボルセン、「ポジ型ホトレジストの画像反転によるサブミクロン加工技術」、電子材料、6、1 (1986)に示されている。

【0061】次に、図12に、先に示した画像反転対応 ポジ型レジストのパタニング過程における他の条件が同 一のときの各段階の条件がレジストの断面形状に与える 影響について示し、それらについて以下に説明する。

【0062】(1)基板表面

これらのパタニング条件と得られるレジストの断面形状との関係は、基板表面の材質や基板表面処理(HMDS 気相処理など)の有無にはよらない。好ましくは、基板の表面処理はしない方がよい。

【0063】(2) レジストの塗布膜厚、プリベーク温 度 時間

レジストの塗布膜厚を薄くしていくと、逆台形の基板接地部分にくびれ (スリット) が形成され、くびれの幅が広くなって断面が逆台形からT形に変化していく。好ましくは、レジストの塗布膜厚は $3\mu$ m (プリベーク後)以下がよい。レジストの塗布膜厚の下限は、通常0.3~ $0.5\mu$ m程度が好ましい。プリベーク温度とその時 50

間とはレジストの断面形状にはほとんど影響を与えないが、プリベーク温度はリバーサルベーク温度以下とする ことが好ましい。

#### 【0064】(3)露光量

露光量を減らしていくと逆台形の基板接地部分にくびれ (スリット) が形成され、断面が逆台形から T形に変化 していく。好ましい露光量は、露光機の種類、露光光 {紫外線、レーザー光 (エキシマなど)、X線、電子線 などを含む〉の波長分布などにより異なるが、本発明に 10 至る実験では、 $10\sim500\,\mathrm{m}\,\mathrm{J/c}\,\mathrm{m}^2$ が好ましかっ た。より詳細に説明すると、露光光として i 線 (波長3 65nm) カットの広帯域光やg線(波長436nm) を用 いる場合、好ましくは100~500m J/c m²、よ り好ましくは100~400mJ/cm²、さらに好ま しくは100~330mJ/cm<sup>2</sup>であり、i線を用い る場合、好ましくは10~100m J/c m²、より好 ましくは30~60mJ/cm'である。なお、磁気抵 抗効果(MR)型薄膜素子においてMR膜のパターンを 微細なものとするためには、露光光にi線またはそれ以 下の波長の光または電子線を用いることが好ましい。 i 線を用いて形成される微細なレジストパターンでは、従 来、良好なT形断面のものは得られていない。

【0065】また、露光光の焦点位置を制御することにより、レジストパターンの基板接地部分に形成されるくびれの高さを調整することができる。具体的には、焦点位置を基板側に移動させると前記くびれの高さは低くなり、焦点位置を基板と反対側に移動させると前記くびれの高さは高くなる。レジスト塗膜表面を基準として基板に近寄る方向をマイナスとし基板から遠ざかる方向をプラスとして焦点位置を表示したとき、焦点位置は、好ましくは $-1\sim+10\mu$ mである。焦点位置をこのような範囲とすることにより、前記hを本発明範囲とすることが容易にできる。

【 O O 6 6 】 (4) リバーサルベーク (R B) 温度、R B時間

R B温度を下げていくと逆台形の基板接地部分にくびれ (スリット) が形成され、くびれの幅が広くなり断面が 逆台形からT形に変化していく。R B温度は、100~123°C、特に100~118°Cが好ましい。また、所 定R B時間以上であれば、R B時間を短くすると逆台形 の基板接地部分にくびれ (スリット) が形成され断面が 逆台形からT形に変化する傾向を助長する。このR B時間は、30秒間~13分間が好ましい。なお、R B時間 が短すぎると、図11に示すような反応が生じなくなってしまう。

【0067】(5)フラッド露光量

40

フラッド露光量はレジストの断面形状にほとんど影響を与えないが、通常、 $100\sim600\,\mathrm{m}\,\mathrm{J/c\,m^2}$  とすることが好ましい。

【0068】(6)現像条件およびリンス条件

現像液はアルカリ性の水溶液であればレジストの断面形 状にほとんど影響を与えない。例えば、燐酸塩水溶液、 TMAHなどでよい。現像液の温度が高いほど、また、 現像時間が長いほど逆台形の基板接地部分にくびれ(ス リット)が形成されやすくなり、くびれの幅が広くなっ て断面がT形に変化していく。現像液としてはリン酸塩 (NanH<sub>3</sub> - nPO<sub>4</sub>) 1~3%水溶液を用いること が好ましく、現像温度は室温 (20~25℃) とするこ とが好ましく、現像時間は30~90秒間とすることが 好ましい。リンス液は純水であればリンス液の温度とリ ンス時間とによらずレジストの断面形状にほとんど影響 を与えない。リンス液としては超純水を用いることが好 ましく、リンス温度は室温(20~25℃)とすること が好ましく、リンス時間は10~180秒間とすること が好ましい。

【0069】(7)現像後ベーク

現像後に乾燥等のためにベーキング工程を設けてもよい が、現像後ベークの条件はレジストの断面形状にはほと んど影響を与えない。

【0070】このように、画像反転対応ポジ型レジスト のパタニング過程における各段階の条件のさまざまな組 み合わせ時に断面がT形を有するレジストパターンが得 られる。すなわち、例えば、あるリバーサルベーク条件 と現像条件との組み合わせ時にレジスト断面が逆台形と なる最小露光量未満の露光量で露光したとき、T形断面 のレジストパターンを形成することができる。また、あ る露光条件と現像条件との組み合わせ時にレジスト断面 が逆台形となる最低リバーサルベーク温度未満の温度で リバーサルベークしたときにも、T形断面のレジストパ ターンを形成することができる。T形断面のレジストパ 30 ターンを形成するには、このように露光量またはリバー サルベーク温度の制御、特にリバーサルベーク温度の制 御が有効であるが、上記したように、この他の各種条件 を制御することによっても望ましい形状のT形断面を得 ることができる。

【0071】以上に説明した本発明のレジストパターン を用いることにより、好ましい磁気抵抗効果(MR)型 薄膜素子を得ることができる。

【0072】本発明の磁気抵抗効果型薄膜素子の一例で ある磁気抵抗効果型薄膜再生ヘッドとインダクティブ型 40 薄膜記録ヘッドとを備えた複合型薄膜磁気ヘッドの層構 造の一例を図13に示した。この図において、符号10 は磁気抵抗効果型薄膜再生ヘッド、11は基板、12は 絶縁膜、13は下部シールド層、14は絶縁膜、15は 磁気抵抗効果膜、16はMRリード層(磁気抵抗効果膜 用電極膜)、17は絶縁膜である。そして、このような 磁気抵抗効果型薄膜再生ヘッド10は、従来から知られ た構造のインダクティブ型薄膜記録ヘッド20と組み合 わされて、複合型のヘッドとされる。インダクティブ型 薄膜記録ヘッド20は、通常、下部磁極21、絶縁膜2 50 グ法により形成することができる。

2、絶縁膜23、コイル24、上部磁極25および保護 層26を備えている。

【0073】基板11には、通常、AITiC等のセラ ミックス材料を用いる。

【0074】絶縁膜12は、膜厚が 1~20μm程度 で、Al。O。、SiO。等で形成されることが好まし

【0075】下部シールド層13は、FeAlSi、N i Fe, CoFe, CoFeNi, FeN, FeZr N、FeTaN、CoZrNb、CoZrTa等で形成 されることが好ましく、そして、その膜厚は、0.1~  $5 \mu m$ 、特に  $0.5 \sim 3 \mu m$ が好ましい。

【0076】絶縁膜14は、膜厚が100~200A 程度で、A1, 〇, 、SіО, 等で形成されることが好 ましい。

【0077】磁気抵抗効果膜15は、磁性層1層で構成 してもよいが、通常、磁性層と非磁性層とを積層した多 層膜構造とすることが好ましい。磁性層の材料として は、例えば、NiFe、NiFeRh、FeMn、Ni Mn、Co、Fe、NiO、NiFeCr等が好まし い。また、非磁性層の材料としては、例えば、Ta、C u、Ag等が好ましい。上記多層膜構造としては、例え ば、NiFeRh/Ta/NiFeの3層構造や、Ni Fe/Cu/NiFe/FeMn, NiFe/Cu/C o/FeMn、Cu/Co/Cu/NiFe、Fe/C r、Co/Cu、Co/Agといった複数層構造を1ユ ニットとして複数ユニットを繰り返し積層した構造とす ることが好ましい。さらに、このような多層膜構造とす る場合、磁性層の膜厚は、5~500A、特に10~2 50A とすることが好ましい。非磁性層の膜厚は、5~ 500A、特に10~250Aとすることが好ましい。 上記ユニットの繰り返し数は、1~30回、特に1~2 0回が好ましい。そして、磁気抵抗効果膜全体の厚さ は、50~1000A、特に100~600Aが好まし

【0078】MRリード層16は、W、Cu、Au、A g、Ta、Mo、CoPt等で形成されることが好まし く、その膜厚は、100~5000A、特に500~3 0004 が好ましい。

【0079】上記絶縁膜17は、A1, O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等で形成されることが好ましく、その膜厚は、50~5 000A、特に100~2000Aが好ましい。

【0080】磁気抵抗効果型薄膜ヘッドを構成する各層 のうち、絶縁膜12、14、17、磁気抵抗効果膜15 およびMRリード層16は、前述した本発明のレジスト パターンを用いて、前述のリフトオフ法およびミリング パタニング法のいずれでも形成することができる。一 方、膜厚の厚い下部シールド層13は、前述した本発明 のレジストパターンを用いて、前述のミリングパタニン

19

【0081】また、磁気抵抗効果膜15とMRリード層16との連続膜を形成する場合には、前述した本発明のレジストパターンを用いて、前述のリフトオフ法とミリングパタニング法との併用法を利用すればよい。

【0082】本発明のレジストパターンを用いれば、上 記のような磁気抵抗効果型薄膜ヘッドを効率よく、しか も歩留まりよく製造することができる。

[0083]

基板

【実施例】以下、本発明の具体的実施例について説明す ス

【0084】以下に説明する実施例においては、画像反転対応ポジ型レジストとして、レジストAZ5214E(アルカリ可溶性フェノール樹脂とナフトキノンジアジドとの混合物を含有するポジ型レジストに、ネガティブ

ワーキング化剤として塩基性アミンが添加され、主溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いたレジストであって、固形分含有率が28.3%のもの)を用いた。

【0085】<実施例1>表2に示すレジストパターンサンプルNo. 1~8を作製した。各サンプルの作製条件を表1および表2に示す。表1には、すべてのサンプルに共通の条件を、表2には、サンプルによって異なる露光量、焦点位置およびRB温度を示してある。各サンプルは、それぞれの作製条件の範囲内に入るように1000個ずつ作製した。

[0086]

【表1】

表 1

基板表面処理 : なし

レジスト : ヘキスト (Hoechst) 社製A Z 5 2 1 4 E

レジスト膜厚: 約1.8μα (ブリベーク後)

ブリベーク温度、時間 :95℃、6分間(ダイレクトホットブレート)

露光機 : ステッパー (ウルトラテック(Ultratech) 社製、Ultrastep Model I500)

:表面にAlzO,層を設けたAlTiC

NA=0.28、焦点位置 (表2に示す)

UV:広域幅(i線カット)

露光量 : 表2に示す (マスク幅: 2.0 µm)

RB温度 : 表2に示す (ホットプレート)

RB時間 : 5分間

フラッド露光機 : PLA (パラレルライトアライナー) (キヤノン(Canon) 社製PLA-501F)

フラッド露光量 : 500 m J/cm<sup>2</sup>

現像液、温度、時間 : シブレー(Shipley) 社製、マイクロ ポシット デベロッパ (Micro Posit Developer)

**(:H。O=1:1)、23℃、70秒間(パドル: 水たまり状の現像液に接触させて現像)** 

リンス液、温度、時間 : 超純水、23℃、60秒間 (パドル)

現像後ベーク: なし

[0087]

【表2】

0.03-0.1	数 0.01-0.03 米海 20%以上	
海米 917~ 001 海米9+~1・海米 817~ 001 — 海米9+	<b>粳米 3~0   粳米 310   100   粳米1~~~ 1 - 000   118   118   119 </b>	100~330~-10~-4未謝 100~118 米诸 0~5 米渚
	დ <b>4</b> ,	1 (比較) 2 3 ·

【0088】これらのサンプルについて、日立社製電界 放射電子ビーム式SEM(日立ULSI高精度外観寸法 評価装置 S-7000) を用い、上記α、hを測定し... た。これらの結果を上記表2に示した。また、サンプル No. 3について上記W、T、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、Hw、Vwを測定 40 ら、 $\alpha$ およびhが所定範囲にある本発明サンプルを用い したところ、Wは約0.75μm、Tは約1.8μm、 βは約135°、γは約90°、Hwは約2. 4μm、 Vw/Hwは約0.3であった。なお、他のサンプルに ついても同様な測定を行った結果、同等の結果が得られ た。

【0089】また、上記SEMを用いて撮影したサンプ ルNo. 3断面の写真を、図14に示した。この写真から 分かるように、良好なコントラストのT形断面のレジス トパターンが得られている。なお、図14に示すレジス トパターンの形成には、切断の容易なSi基板 (表面に 50 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成したもの)を用いた。

【0090】また、上記各サンプルは、金属酸化物であ るAl。O。(基板自体はAlTiCであるが、基板表 面はAl、O。である)上に形成したが、基板表面を、 金属であるNi、Cr、Ta、合金であるFe-Ni、 Fe−Ni−Co、複合金属酸化物であるLiNbO₃ とし、これ以外は上記サンプルNo. 3と同様にしてレジ ストパターンを形成したところ、表2のα、hの値とほ ぼ同等の値が得られ、この場合にも良好なコントラスト 10 のT形断面のレジストパターンが得られることが確認さ れた。

【0091】各サンプルのレジストパターンを用いてミ リングパタニングを行ったときの効果を調べるため、つ ぎのような実験を行なった。

【0092】表面にAl, O。膜を有するAlTiC基 板の表面上に、膜厚O. O6μmのNiFeをスパッタ 法により均一に成膜した。ついで、上記サンプルNo. 1 ~8のレジストパターンをマスクパターンとするリフト オフ法(条件については下記した)、ミリングパタニン 20 グ法(イオンミリング条件については下記した)および 併用法(条件については下記した)を用い、各サンプル についてそれぞれ1000個づつ磁気抵抗効果型薄膜磁 気ヘッドを作製した。これらの磁気ヘッドの層構成は、 図13に示すものとした。

【0093】リフトオフ条件

有機溶媒:アセトン

有機溶媒浸漬時間:30分間 【0094】イオンミリング条件

イオンの種類:Ar<sup>†</sup>

30 ガス圧力: 1. 5×10<sup>-1</sup>Torr

加速電圧:300V 加速電流:250mA

ミリング角度:90°(基板表面に対して)

時間:8分

【0095】併用法条件

上記イオンミリング条件とリフトオフ条件との併用 【0096】得られた磁気抵抗効果型薄膜磁気ヘッドに ついて、外観検査と電磁変換特性とに基づいた不良品率 を調べた。その結果を上記表2に示した。上記表2か て作製された磁気ヘッドは、不良品率が著しく低いこと がわかる。

【0097】なお、これらの磁気ヘッドの作製に際し、 図13に示される各層のうちシールド層はミリングパタ ニング法により形成し、磁気抵抗効果膜と磁気抵抗効果 膜用電極膜との連続膜は併用法により形成した。ただ し、磁気抵抗効果膜をミリングパタニング法により形成 し、かつ磁気抵抗効果膜用電極膜をリフトオフ法により 形成した場合でも、同等の結果が得られた。

【0098】<実施例2>下記表3に示す条件で、レジ

23

ストパターンサンプルを作製した。

【表3】

[0099]

表 3

基板 :表面にAlz O。層を設けたSi

基板表面処理 : なし

レジスト : ヘキスト (Hoechst) 社製A Z 5 2 O 6 E

レジスト膜厚 :約0.7 µm (プリペーク後)

プリベーク温度、時間 :95℃、6分間(ダイレクトホットプレート)

露光機 :ステッパー (キヤノン(Canon) 社製、FPA-3000i4)

NA=0.45、焦点位置=±0.00μm

UV:i線

露光量 :50mJ/cm² (マスク幅:0.55μm)

:113℃ (ホットプレート) RB温度

RB時間 :3分間

フラッド露光機 :PLA (パラレルライトアライナー) (キヤノン(Canon) 社製PLA-501F)

フラッド露光量 : 200mJ/cm<sup>2</sup>

現像液、温度、時間 :シブレー(Shipley) 社製、マイクロ ポジット デベロッパ (Micro Posit Developer)

(40%水溶液)、23℃、50秒間(パドル:水たまり状に現像液を接触させて現像)

リンス液、温度、時間 :超純水、23℃、60秒間 (パドル)

現像後ペーク : なし

【0100】このサンプルの断面を実施例1と同様にし て上記SEMにより測定したところ、αは約0°、hは 約0.02 μm、Wは約0.26 μm、Tは約0.5 μ m、βは約80°、γは約70°、Hwは約0.65μ m、Vw/Hwは約0.21であった。

【0101】このサンプルのSEM写真を図15に示 す。

のパタニングを行ったときの効果を調べるため、つぎの ような実験を行なった。

【0103】表面にAl, O。膜を有するAlTiC基 板の表面上に、多層膜構造の磁気抵抗効果膜(MR膜) をスパッタ法により成膜した。MR膜の組成および膜厚

N i F e R h / T a / N i F e / T a = 1 3 0 / 1 0 0 /200/50 (A)

とした。次いで、MR膜上に上記レジストパターンサン タニングを行った。続いて、レジストカバーを除去せず に、リフトオフ法により多層膜構造の磁気抵抗効果膜用 電極膜(MRリード層)を形成し、MR膜とMRリード 層との連続膜を得た。MRリード層の組成および膜厚は T i W/C o P t/T i W/T a = 100/500/100/1000 (A)

とした。上記SEMによるこの連続膜の写真を図16に 示す。この連続膜において、MR膜の幅(磁気ヘッドに 適用した場合のトラック幅)は0.36μmであった。

磁気ヘッドを1000個作製し、実施例1と同様にして 不良品率を調べたところ、10%以下であった。この結 果から、本発明によれば、狭トラック幅の磁気抵抗効果 型薄膜磁気ヘッドを安定して製造できることがわかる。

#### [0105]

#### 【発明の効果】

(A) 従来、逆台形しか得られていなかったパタニング 【0102】このレジストパターンサンプルを用いて膜 30 過程の条件を本発明にしたがって制御することにより、 1層レジストでも断面がコントラストのあるT形をして いるレジストパターンを容易に形成できるようになっ

> 【0106】(B)レジストパターンのT形断面の幅、 基板接地部分の幅(図1におけるVw)、基板接地部分 でのくびれの幅(図1におけるW)、くびれ高さを再現 性よくある程度の範囲でコントロールできる。

【0107】(C) 本発明にしたがってパタニングした T形断面のレジストパターンをリフトオフやドライエッ プルをレジストカバーとして設け、ミリング法によりパ 40 チング時のマスクパターンとする場合、前記(B)項の 効果により、マスクパターンの断面形状を被パタニング 膜の厚さやそのパタニング幅などに応じて最適化するこ とができるため、リフトオフやドライエッチングの際の 歩留まりが向上する。

> 【0108】(D) レジストパターン断面の幅が1 μm 以下のパターンも形成することができる。これにより、 幅が1 µm 以下のリフトオフパターン、ドライエッチン グパターンの形成ができる。

【0109】(E)紫外線による露光で、断面がT形を 【0104】この方法と同様にして磁気抵抗効果型薄膜 50 したレジストパターンが得られ、エキシマレーザーなど

の高価な設備を用いる必要がないので、設備費が安価で すむ。

【0110】(F)従来、T形断面のレジストパターンを形成するためには、マスクの位置合わせを必要とする露光作業と湿式の現像作業とを複数回行うなどの必要があり、非常に煩雑であったが、本発明では、露光作業と現像作業とがそれぞれ一回で済むのでパタニング作業が簡単になり、作業時間の短縮を図ることができる。

【 0 1 1 1 】 (G) 前記 (E) 項と (F) 項の効果により、リフトオフパターンとドライエッチングパターンと 10 を安価に形成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のT形断面のレジストパターンの断面の 構成を説明するための断面図である。

【図2】ミリング工程の説明図である。

【図3】レジストパターン (レジストカバー) の断面が 逆台形の場合のミリング工程における被ミリング材のレ ジストパターンへの付着状態を説明する説明図である。

【図4】レジストパターン(レジストカバー)の断面が MF T形の場合のミリング工程における被ミリング材のレジ 20 る。 ストパターンへの付着状態を説明する説明図である。 【図

【図5】リフトオフ工程の説明図である。

【図6】レジストパターン(レジストカバー)の断面が 逆台形の場合のリフトオフ工程における被パタニング材 のレジストパターンへの付着状態を説明する説明図であ る。

【図7】レジストパターン (レジストカバー) の断面が T形の場合のリフトオフ工程における被パタニング材の レジストパターンへの付着状態を説明する説明図であ る。

【図 8 】ミリング法とリフトオフ法との併用法の説明図 である。

【図9】本発明のレジストパターンにおける $\alpha$ およびhの範囲を示すグラフである。

【図10】画像反転対応ポジ型レジストのパタニング過程を説明する説明図である。

【図11】画像反転対応ポジ型レジストのパタニング過程においてレジスト中で起こる化学反応の例を説明する

図である。

【図12】画像反転対応ポジ型レジストのパタニング過程における他の条件が同一のときの各段階の条件がレジストの断面形状に与える影響を説明するための説明図である。

【図13】本発明のレジストパターンを用いて製造される磁気抵抗効果型薄膜ヘッドの層構造を示す断面図である。

【図14】基板上に形成された微細なパターンを表わす 図面代用写真であって、本発明の実施例サンプルNo. 3 のレジストパターンの断面構造を示すSEM写真であ

【図15】基板上に形成された微細なパターンを表わす 図面代用写真であって、実施例2で作製したレジストパ ターンの断面構造を示すSEM写真である。

【図16】基板上に形成された微細なパターンを表わす 図面代用写真であって、実施例2のレジストパターンを 用い、ミリングとリフトオフとの併用法により作製した MR膜とMRリード層との連続膜を示すSEM写真である。

【図17】基板上に形成された微細なパターンを表わす 図面代用写真であって、従来のレジストパターンの断面 構造を示すSEM写真である。

【図18】基板上に形成された微細なパターンを表わす 図面代用写真であって、従来のレジストパターンの断面 構造を示すSEM写真である。

【図19】基板上に形成された微細なパターンを表わす 図面代用写真であって、従来のレジストパターンの断面 構造を示すSEM写真である。

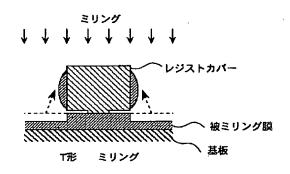
0 【図20】基板上に形成された微細なパターンを表わす 図面代用写真であって、従来のレジストパターンの断面 構造を示すSEM写真である。

【符号の説明】

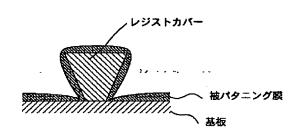
- 1 基板
- 2 画像反転対応ポジ型レジスト
- 3 マスク

A、B 紫外線

【図4】

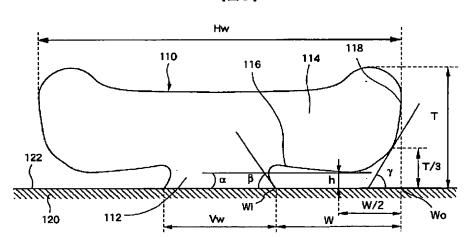


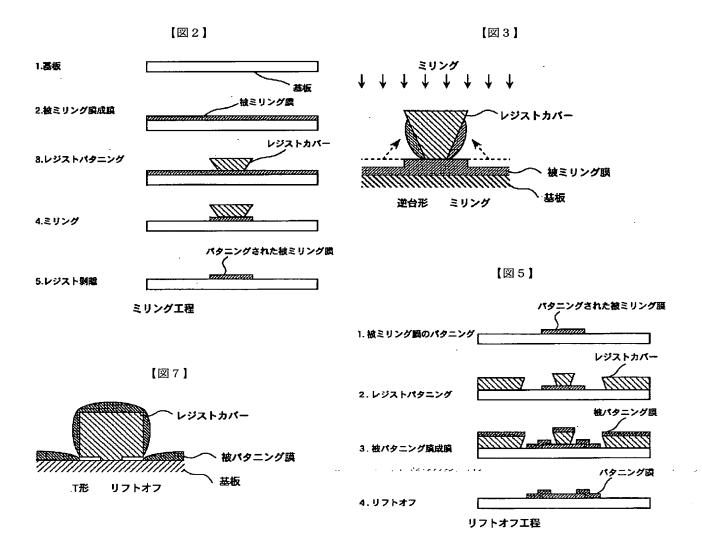
[図6]



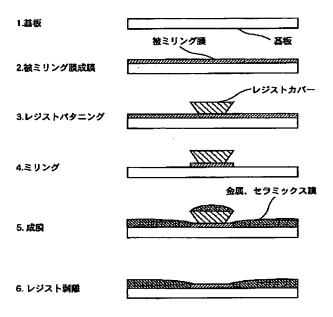
逆台形 リフトオフ

【図1】



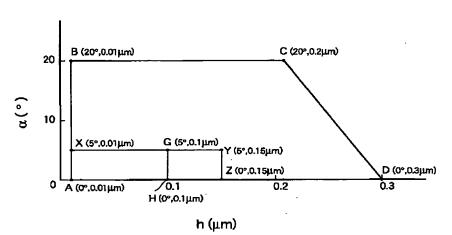


[図8]

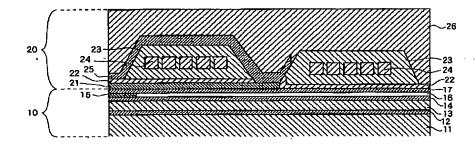


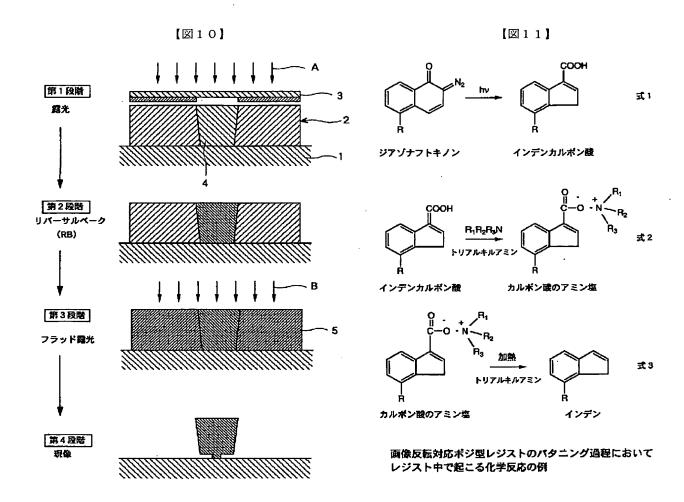
ミリング+リフトオフ工程

【図9】

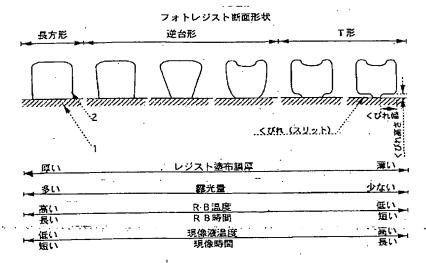


【図13】





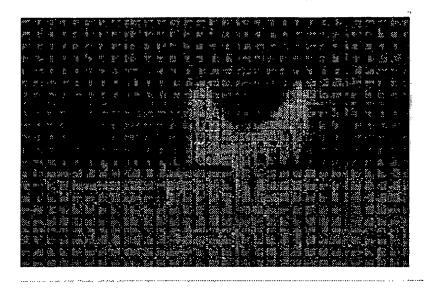
【図12】



画像反転対応ボジ型レジストのパタニング過程における他の条件が 同一のときの各段階の条件がレジストの断面形状に与える影響

【図14】

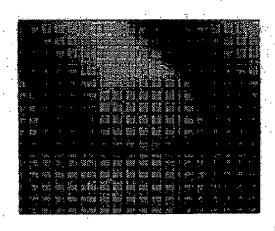
# 図面代用写真



# ----- 1.0 μ m

【図15】

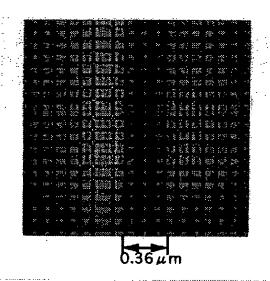
## 図面代用写真



 $0.4 \mu m$ 

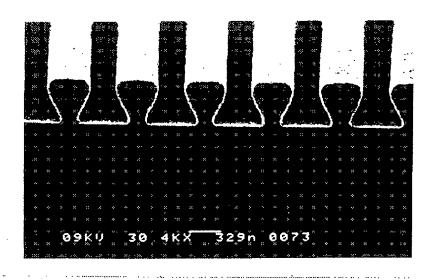
【図16】

#### 図面代用写真



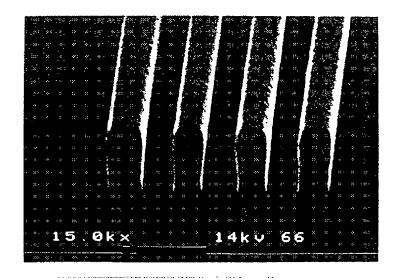
【図17】

# 図面代用写真



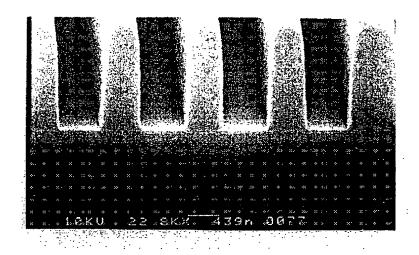
【図18】

# 図面代用写真



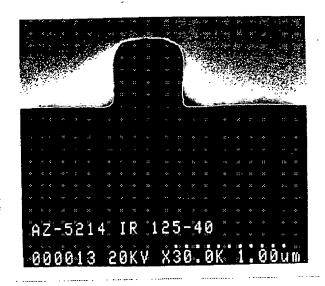
【図19】

# 図面代用写真



## 【図20】

# 図面代用写真



### フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表	示箇所
21/306			21/302	С	
43/08			21/306	n	